

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

04-139140

(43)Date of publication of application : 13.05.1992

(51)Int.Cl.

C07C 25/18

B01J 23/46

B01J 31/24

C07F 9/50

C07F 9/53

C07F 15/00

// C07B 61/00

C07F 3/02

(21)Application number : 02-263440

(22)Date of filing : 01.10.1990

(71)Applicant : TAKASAGO INTERNATL CORP

(72)Inventor : SAYO NOBORU
KUMOBAYASHI HIDENORI

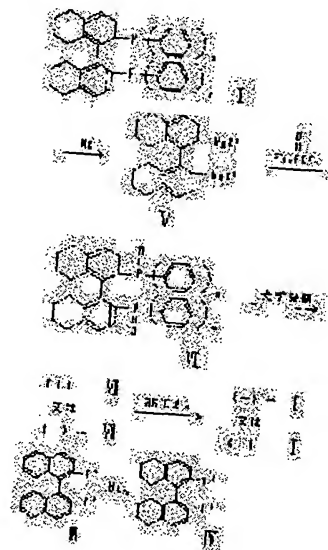
(54) 2,2'-BIS(DIPHENYLPHOSPHINO)-5,5',6,6',7,7',8,8'-OCTAHYDRO-1,1'-BINAPHTHYL AND TRANSITION METALLIC COMPLEX CONTAINING THE SAME AS LIGAND

(57)Abstract:

NEW MATERIAL: 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro-1,1'-binaphthyl expressed by formula I.

USE: A ligand of a catalyst, containing a complex thereof with a transition metal such as rhodium, ruthenium, iridium, palladium or nickel, having excellent catalytic activity as the catalyst for various asymmetric syntheses such as asymmetric hydrogenation, asymmetric isomerization and asymmetric silylation and capable of producing optically active substances of high optical purity.

PREPARATION: A compound expressed by formula III (X1 is halogen) is hydrogenated in the presence of a ruthenium-carbon catalyst to provide a new substance expressed by formula IV, which is then allowed to react with metallic magnesium in the presence of the ruthenium-carbon catalyst to afford a new substance expressed by formula V. The resultant substance expressed by formula V is subsequently reacted with a diphenylphosphinyl halide to provide a new substance expressed by formula VI, which is then optically resolved and subsequently reduced with trichlorosilane to afford the objective optically active substance expressed by formula I.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平4-139140

⑤ Int. Cl.⁵C 07 C 25/18
B 01 J 23/46
31/24

識別記号

3 0 1

Z

庁内整理番号

7731-4H

2104-4G※

④ 公開 平成4年(1992)5月13日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全10頁)

⑥ 発明の名称 2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-5, 5', 6, 6', 7, 7', 8, 8'-オクタヒドロ-1, 1'-ビナフチル及びこれを配位子とする遷移金属錯体

② 特 願 平2-263440

② 出 願 平2(1990)10月1日

⑦ 発 明 者 佐 用 昇 東京都大田区蒲田5丁目36番31号 株式会社高砂リサーチ・インステイテュート内

⑦ 発 明 者 雲 林 秀 徳 東京都大田区蒲田5丁目36番31号 株式会社高砂リサーチ・インステイテュート内

⑦ 出 願 人 高砂香科工業株式会社 東京都港区高輪3丁目19番22号

⑦ 代 理 人 弁理士 有賀 三幸 外2名
最終頁に続く

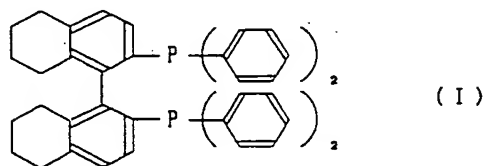
明 細 書

1. 発明の名称

2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-5, 5', 6, 6', 7, 7', 8, 8'-オクタヒドロ-1, 1'-ビナフチル及びこれを配位子とする遷移金属錯体

2. 特許請求の範囲

1. 次式(I)



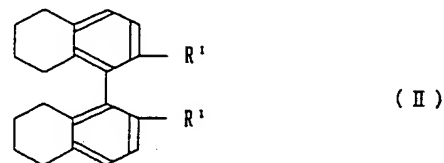
で表わされる2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-5, 5', 6, 6', 7, 7', 8, 8'-オクタヒドロ-1, 1'-ビナフチル。

2. 2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-5, 5', 6, 6', 7, 7', 8, 8'-オクタヒドロ-1, 1'-ビナフチルを配位子とする遷移金属錯体。

3. 遷移金属がロジウム、ルテニウム又はイリ

ジウムである請求項2記載の錯体。

4. 次式(II)



(式中、R¹ はハロゲン原子、ハロゲン化マグネ

シウム又は $\text{—P(=O)(R}^1\text{)}_2$ を示す)

で表わされる5, 5', 6, 6', 7, 7', 8, 8'-オクタヒドロ-1, 1'-ビナフチル誘導体。

5. 2, 2'-ジハロゲノ-1, 1'-ビナフチルをルテニウム-炭素触媒の存在下に水素化することを特徴とする2, 2'-ジハロゲノ-5, 5', 6, 6', 7, 7', 8, 8'-オクタヒドロ-1, 1'-ビナフチルの製造法。

6. 2, 2'-ジハロゲノ-1, 1'-ビナフチルをルテニウム-炭素触媒の存在下に水素化した後、金属マグネシウムを反応させ、次いでジフェニルホ

スフィニルハライドを反応させることを特徴とする2,2'-ビス(ジフェニルホスホリル)-5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビナフチルの製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規なホスフィン化合物に関し、更に詳細には、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、ニッケル等の遷移金属と錯体を形成することによって種々の不斉合成反応における有用な触媒となり得る新規なホスフィン化合物、その製造中間体及び当該中間体の製造法に関する。

〔従来の技術〕

従来、有機合成反応に利用できる遷移金属錯体、例えば、不斉水素化反応、不斉異性化反応、不斉シリル化反応等不斉合成反応に用いられる遷移金属錯体触媒について数多くの報告がなされている。中でもルテニウム、ロジウム、パラジウム等の遷移金属に、光学活性な第三級ホスフィン化合物を配位させた錯体は、不斉合成反応の触媒として優

れた性能を有するものが多く、この触媒の性能を更に高めるために、特殊な構造のホスフィン化合物がこれまでに多数開発されてきた(日本化学会編「化学総説32「有機金属錯体の化学」」p.237~238、昭和57年)。とりわけ、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル(以下、単に「BINAP」という)は優れた配位子の一つであり、このBINAPを配位子としたロジウム錯体(特開昭55-61937号公報)、及びルテニウム錯体(特開昭61-6390号公報)がすでに報告されている。また、2,2'-ビス[ジ-(p-トリル)ホスフィノ]-1,1'-ビナフチル(以下、「p-T-BINAP」という)を配位子としたロジウム錯体(特開昭60-199898号公報)、及びルテニウム錯体(特開昭61-63690号公報)についても、不斉水素化反応、不斉異性化反応において良好な結果を与えることが報告されている。更に、2,2'-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル(以下、「CyBINAP」という)を配位子としたロジウム錯体を触媒として用いたネロー

ルの不斉水素化反応において、光学純度66% eeのシトロネロールが得られたとの報告がある[S. INOUEら; "CHEMISTRY LETTERS", p.1007~1008(1985)]。

〔発明が解決しようとする課題〕

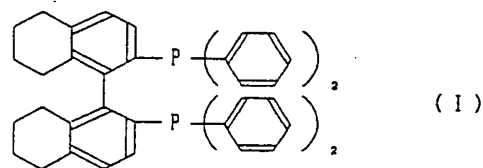
上述のように、不斉合成反応の触媒としてより高い性能を有する錯体を提供するために、特殊なホスフィン化合物が多数開発されているが、対象とする反応や基質によっては、選択性、転化率、持続性等の面で未だ十分に満足できない場合があり、従来の触媒に比べ、画期的に高い触媒性能を有する錯体を与える新しいホスフィン化合物の開発が望まれていた。

〔課題を解決するための手段〕

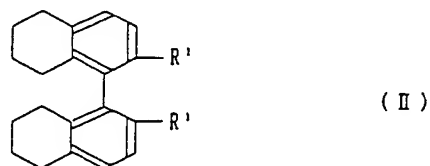
本発明者らは、上記課題を解決すべく、多くのホスフィン化合物について鋭意研究を重ねた結果、BINAPのビナフチル基の代わりに、5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロビナフチル基(ビテトラヒドロナフタレン基)を用いた新規ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体が、BINAP, p-

T-BINAP及びCyBINAPを配位子とする錯体に比べて、不斉合成における選択率及び転化率を著しく高めることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成した。

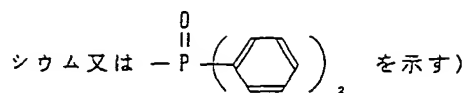
すなわち、本発明は、次式(I)



で表わされる2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビナフチル(以下、「DcH-BINAP」という)及びこれを配位子とする遷移金属錯体、並びにDcH-BINAPの製造中間体である次式(II)



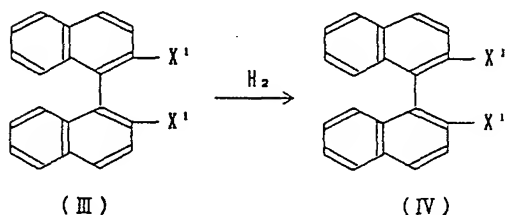
(式中、 R^1 はハロゲン原子、ハロゲン化マグネ



で表わされる5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビナフチル誘導体及びその製造法を提供するものである。

本発明に係るOch-BINAPには、(+)体及び(-)体の光学活性体が存在し、本発明はこれらの(+)体、(-)体及びラセミ体のいずれをも含むものである。

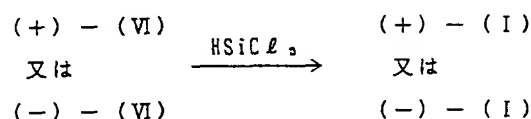
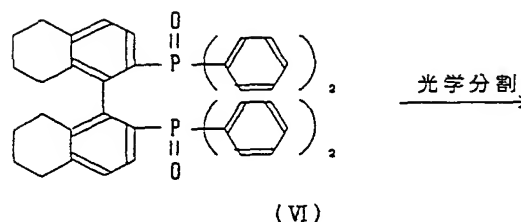
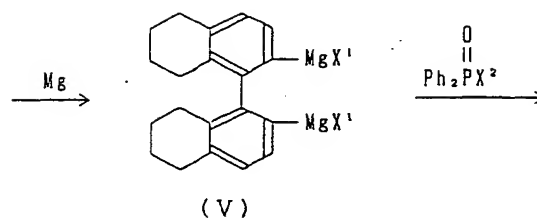
本発明のOch-BINAPは、例えば次の反応式に従って製造される。



オクタヒドロ-1,1'-ビナフチル(IV)とした後、金属マグネシウムを反応させてグリニャール試薬(V)とし、これにジフェニルホスフィニルハライドを縮合させることにより、2,2'-ビス(ジフェニルホスホリル)-5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビナフチル(VI)を得る。原料の2,2'-ジブromo-1,1'-ビナフチル(III)は、例えば高谷らの方法[J. Org. Chem. 51, 629 (1986)]に基づいて合成することができ、その水素化はルテニウム-炭素触媒存在下に、水素圧50~150 kg/cm²、70~120℃で15~25時間行なわれる。

また化合物(IV)と金属マグネシウムとの反応及び得られたグリニャール試薬(V)とジフェニルホスフィニルハライドとの反応は、通常のグリニャール反応に従えばよい。

ラセミ体(VI)は、光学活性なジベンゾイル酒石酸を分割剤として用い、クロロホルム-酢酸エチルの混合溶媒から再結晶を行ない、析出結晶を濾取した後、1N-水酸化ナトリウムで処理して



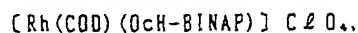
[式中、 X^1 及び X^2 はそれぞれハロゲン原子を示す]

すなわち、2,2'-ジハロゲノ-1,1'-ビナフチル(III)をルテニウム-炭素触媒存在下に水素化して2,2'-ジハロゲノ-5,5',6,6',7,7',8,8'-

ホスフィンオキシドとし、光学活性カラム(キラルセルOG(ダイセル化学社製))を用いた高速液体クロマトグラフィーにより光学純度を検定し、光学的に純粋となるまでジアステレオマーの再結晶を繰返す。(一)-ジベンゾイル酒石酸を用いた光学分割では化合物(VI)の(-)体がジアステレオマーとして析出し、(+)-ジベンゾイル酒石酸を用いた光学分割では化合物(VI)の(+)-体がジアステレオマーとして析出する。

さらに、得られた(-)-(VI)又は(+)-(VI)を、公知の方法によりトリクロルシランで還元すれば、本発明に係るOch-BINAPの(+)-体又は(-)-体を得ることができる。

このようにして得られる本発明のOch-BINAPは、配位子として遷移金属と共に錯体を形成する。この錯体を形成する遷移金属としては、ロジウム、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、ニッケル等が挙げられ、形成される錯体としては、例えば以下のものが挙げられる。



$[\text{Rh}(\text{COD})(\text{Och-BINAP})]\text{PF}_6$,
 $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{Och-BINAP})]\text{BF}_4$,
 $\text{Rh}(\text{COD})(\text{Och-BINAP})\text{Cl}$,
 $\text{Rh}(\text{CO})(\text{Och-BINAP})\text{Cl}$,
 $\text{PdCl}_2(\text{Och-BINAP})$,
 $\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{Och-BINAP})(\text{NEt}_3)$,
 $\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{Och-BINAP})$,
 $[\text{RuI}(\text{p-Cymene})(\text{Och-BINAP})]\text{I}$,
 $[\text{RuCl}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{Och-BINAP})]\text{Cl}$,
 $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{Och-BINAP})]\text{BF}_4$,
 $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{Och-BINAP})]\text{PF}_6$,
 $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{Och-BINAP})]\text{ClO}_4$,
 $\text{NiCl}_2(\text{Och-BINAP})$

(式中、CODは1,5-シクロオクタジエンを示し、Etはエチル基を示し、Acはアセチル基を示す。以下、同様。)

これらの遷移金属錯体は、例えば J. A. Osborn ら: J. Am. Chem. Soc., 93, p2397~2407 (1971) に報告されている $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ (dppe は 1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エ

タンを意味する)の合成法と同様にして製造することができる。

すなわち、オスボンらの方法 [J. Am. Chem. Soc., 93, p3089 (1971)] に従って、 $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 、COD 及び AgClO_4 から合成した $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{ClO}_4$ と本発明に係る Och-BINAP を反応させることにより、1,5-シクロオクタジエン-〔2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビナフチル〕ロジウムパークロレート $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{Och-BINAP})]\text{ClO}_4$ を得ることができる。

また、市販品の1,5-シクロオクタジエンジウムクロロジウム $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ と本発明に係る Och-BINAP を塩化メチレン中で反応させることにより、1,5-シクロオクタジエン-〔2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビナフチル〕塩化ロジウム $\text{Rh}(\text{COD})(\text{Och-BINAP})\text{Cl}$ が得られる。

さらに、G. Wilkinson; Inorg. Synth., 8, p214~217 (1966) に報告されている $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$

(PPh_3)₂ (Ph はフェニル基を意味する)の合成法と同様にして、市販品の $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ と本発明に係る Och-BINAP を室温下、塩化メチレン中で反応させることにより、カルボニル-〔2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビナフチル〕ロジウムクロリド $\text{Rh}(\text{CO})(\text{Och-BINAP})\text{Cl}$ を得ることができる。

また、T. Ikariya ら: J. Chem. Soc., Chem. Commun. p922 (1985) に開示されている $\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{BINAP})(\text{NEt}_3)$ の合成法と同様にして、ルテニウムクロリドと COD より容易に得ることができる $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_2$ と、本発明に係る Och-BINAP をトリエチルアミンの存在下、トルエン溶媒中で加熱反応させることにより、 $\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{Och-BINAP})_2(\text{NEt}_3)$ を得ることができる。

このようにして得られる本発明の遷移金属錯体は、不斉合成反応、例えば 2-(N-アシルアミノ)メチル-3-オキソブタン酸エステルの不斉水素化の触媒として用いると、高い触媒活性を示し、

高い光学純度、および高いジアステレオ選択率を持った 2-(N-アシルアミノ)メチル-3-ヒドロキシブタン酸エステルを与える。また、ゲラニオールあるいはネロールの不斉水素化の触媒として用いると、高い触媒活性を示し、しかも高い不斉収率でシトロネロールを得ることができる。また、本発明に係る Och-BINAP の (-) 体又は (+) のいずれか一方を選択し、これを配位子とした遷移金属錯体を触媒として用いることにより、不斉合成反応において所望する絶対配置の目的物を得ることができる。

【実施例】

次に、実施例を挙げて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、以下の測定には次の機器を用いた。

NMR: AM-400型装置 (400 MHz)

(ブルッカー社製)

内部標準物質: ¹H-NMR...テトラメチルシラン

外部標準物質： ^{31}P -NMR … 85%リン酸
 旋光度：DIP-4型装置（日本分光工業製）
 光学純度：高速液体クロマトグラフィー

L-6000（日立製作所製）

検出器：UV検出器 L-4000UV

（日立製作所製）

カラム：キラルセルOG（ダイセル化学社製）

条件：ヘキサン／イソプロピルアルコール＝90／10

流速：1 ml／分

検出：UV 254 nm

化学純度：高速液体クロマトグラフィー

L-6000（日立製作所製）

検出器：UV検出器 L-4000UV

（日立製作所製）

カラム：コスモシル 5SL

（日立製作所製）

条件：ヘキサン／イソプロピルアルコール＝90／10

6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビナフチル（VI）の合成：

1 lの4つ口フラスコにマグネシウム4.26 g（0.177 mol）を入れ、窒素置換の後、少量のヨードを添加した。乾燥テトラヒドロフラン20 mlを加え、続いて0.6 mlの1,2-ジブromoエタンを注射器を用いて添加した。これに、別に用意した2,2'-ジブromo-5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビナフタレン（IV）32.5 g

（0.0774 mol）のトルエン330 mlとテトラヒドロフラン90 ml混合溶液を、滴下ロートより7時間で滴下した。この時の反応液の温度は80～90℃であった。滴下後、更に94℃で19時間攪拌した。液温を5℃に冷却してから、34.27 g（0.148 mol）のジフェニルホスフィン酸クロリドを30分で滴下した。次に液温を72℃に加熱し、3.5時間攪拌した。室温に戻した後、水100 mlを加えて再び加熱し、80℃で20分攪拌し、再び室温にもどして一夜放置した。析出した白色固体を濾取し、水100 mlで2回洗浄し、次にヘ

流速：1 ml／分

検出：UV 254 nm

実施例1

① 2,2'-ジブromo-5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビナフチル（IV）の合成：

500 mlのステンレス製オートクレーブに、2,2'-ジブromo-1,1'-ビナフチル（III）35 g（0.085 mol）、5%-ルテニウム-炭素（NECHEM CAT社製）5.25 g、酢酸エチル130 ml及び95%エタノール130 mlを加えた。水素圧50 kg/cm²、温度100℃で20時間水素化し、基質に対して、4倍モルの水素の吸収を確認した後、30℃まで冷却して触媒を濾別し、濾液を室温にて一夜放置して析出結晶を濾取した。

収量 30.6 g、収率 85.7%、融点 146～147℃

^1H -NMR (CDCl₃) δ ppm :

1.75(m, 8H), 2.08(dt, 2H, J=17.67Hz),

2.33(dt, 2H, J=17.67Hz), 2.77(m, 4H),

6.98(d, 2H, J=8.2Hz), 7.42(d, 2H, J=8.2Hz).

② 2,2'-ビス（ジフェニルホスホリル）-5,5',

キサン-トルエン（9：1）の混合液100 mlで洗浄した後、減圧下（0.1 mmHg）、70℃で7時間乾燥して32.8 gの表題化合物（VI）を得た。

収率 64.1%、融点 300℃（分解）

^1H -NMR (CDCl₃) δ ppm :

6.938(d, 1H, J=13.29Hz), 6.958(d, 1H, J=13.29Hz),

7.002(d, 1H, J=3.19Hz), 7.022(d, 1H, J=3.19Hz),

7.36(m, 4H), 7.43(m, 4H), 7.51(tq, 4H),

7.65(dq, 4H), 7.78(dq, 4H).

^{31}P -NMR (CDCl₃) δ ppm : 28.415

③ 2,2'-ビス（ジフェニルホスホリル）-5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビナフチル（VI）の光学分割：

ラセミ体のホスフィンオキシド（VI）90 g（11.62 mmol）を加熱したクロロホルム2000 mlに溶解し、別に（-）-ジベンゾイル酒石酸47.69 g（13.31 mmol）を70℃の酢酸エチル1300 mlに溶解し、両者を攪拌下に混合した。室温で一夜放置し、析出結晶を濾取し、減圧下（0.1 mmHg）に室温で10時間乾燥して、57.94 gの塩を得た。これ

を再びクロロホルム700ml、エタノール120ml及び酢酸エチル1400mlの混合溶媒に加温して溶解した後、室温で結晶を析出させ、これを濾取した後、減圧下(0.1mmHg)に室温で乾燥させて54.87gの塩を得た。これに1.5N水酸化ナトリウム1000mlを加えてから、クロロホルム1000mlで3回抽出し、更に1.5N水酸化ナトリウム400mlで洗浄、水1000mlで3回洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮して32.48gの光学活性な(VI)を得た。収率44.21%

$[\alpha]_D^{25} - 33.91^\circ$ (C=0.5, CHCl₃).

一方、分割で生成した母液に1.5N水酸化ナトリウム1400mlを加え、クロロホルム1000mlで2回抽出した。抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、別に用意した(+)-ジベンゾイル酒石酸28gを70℃の酢酸エチル200mlに溶かした溶液をクロロホルム溶液に加え、室温で一夜放置した。析出結晶を濾取し、再びクロロホルム700ml、エタノール120ml及び酢酸エチル1400mlの混合溶媒に溶かし、室温で析出した結晶

ルシラン1.88g(13.88mmol)とトリエチルアミン1.38g(13.64mmol)を加え、130℃で6時間撹拌した。室温まで冷却した後、3N水酸化ナトリウム100mlを加え、60℃で2時間撹拌した。室温まで冷却して有機層と水層を分離し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥してから濃縮して3.49gの(-)-(I)を得た。収率91.7%

$[\alpha]_D^{25} - 72.42^\circ$ (C=0.504, トルエン).

融点 207~208℃

¹H-NMR (CDCl₃) δ ppm:

0.890(m, 2H), 1.27(m, 2H), 1.45(m, 4H),
1.54(dt, 2H), 1.84(dq, 2H), 2.64(dt, 2H),
2.71(dt, 2H), 6.88(dt, 2H), 7.03(d, 2H),
7.20(br s, 10H), 7.30(m, 10H).

³¹P-NMR (CDCl₃) δ ppm: -15.3374

元素分析: (C₄₄H₄₀P₂Rhとして)

計算値 C:83.79%, H:6.39%

実測値 C:83.51%, H:6.38%

同様な操作で(+)-(VI)を用いて(+)-(I)を得た。

を濾取し、1.5N水酸化ナトリウム1000mlを加えてから、クロロホルム1000mlで3回抽出し、水1000mlで3回洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮して29.8gの光学活性な(VI)を得た。収率40.67%

$[\alpha]_D^{25} + 34.66^\circ$ (C=0.5, CHCl₃).

上記方法で得た(-)-(VI)および(+)-(VI)は、光学活性カラム(キラルセルOG)を付けた高速液体クロマトグラフィーにより各々98.46%ee, 100%eeであることを確認した。

④ 光学活性な2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビナフテル(I)の合成:

500mlの4つ口フラスコに4.6gの(-)-(VI)(6.04mmol)を入れて、窒素置換を行った後、キシレン150ml、トリエチルアミン3.67g(36.24mmol)及びトリクロルシラン4.91g(36.24mmol)を加え、室温で20分、90~110℃で20分、110~120℃で1時間、130℃で16.5時間撹拌した。更に、トリクロ

$[\alpha]_D^{25} + 72.35^\circ$ (C=0.516, トルエン).

融点 207~208℃

(+)-(I)の¹H-NMRは上記(-)-(I)と同一であった。

実施例2

実施例1④で得た(-)-OCH-BINAP(I)0.4107g(0.652mmol)とオスボルンらの方法に従い合成した[Rh(COD)₂]ClO₄0.225g(0.537mmol)を塩化メチレン3mlに溶かし、室温で3時間反応せしめた。反応液を1.5mlに濃縮した後、エーテル6mlを徐々に加えた。析出結晶を濾取し、エーテル3mlで洗浄後、乾燥して0.48gの1,5-シクロオクタジエン-2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビナフテル)ロジウムパークロレート[Rh(COD)((-)-OCH-BINAP)]ClO₄を得た。収率95%

³¹P-NMR (CDCl₃) δ ppm: 25.01

元素分析: (C₅₂H₅₂ClO₄P₂Rhとして)

計算値 C:66.35%, H:5.57%

実測値 C:65.97%, H:5.49%

実施例 3

50 ml の枝付ナスフラスコに、53 mg (0.136 mmol) の $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (アルドリッチ社製) と 174 mg (0.276 mmol) の実施例 1 ④ で得た (−)-OCH-BINAP を入れ、窒素置換の後、塩化メチレン 5 ml を加え、室温で 2 時間攪拌した。不溶部を濾別した後、濾液を濃縮、乾燥して 0.206 g のカルボニル−[2,2′-ビス(ジフェニルホスフィノ)−5,5′,6,6′,7,7′,8,8′-オクタヒドロ−1,1′-ビナフチル]ロジウムクロリド $[\text{Rh}(\text{CO})((-)\text{-OCH-BINAP})]\text{Cl}$ を得た。収率 95.1 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ ppm :

1.05~2.50(m, 16H), 6.60~7.90(m, 24H).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) δ ppm :

22.44(dd), 45.75(dd).

IR (KBr) : 2005 cm^{-1} (strong)

元素分析 : ($\text{C}_{43}\text{H}_{40}\text{ClO}_2\text{P}_2\text{Rh}$ として)

計算値 C:67.81%, H:5.06 %

実測値 C: 67.2%, H:4.98 %

Commun., p1208 (1989)) で合成した $[\text{RuI}_2(\text{p-Cymene})]_2$ と 0.3035 g (0.481 mmol) の実施例 1 ④ で得た (−)-OCH-BINAP を入れ、窒素置換の後に、塩化メチレン 16 ml を加え、40 °C で 2 時間攪拌した。塩化メチレンを留去し、減圧下 (0.1 mm Hg)、室温で 15 時間乾燥して 0.58 g のヨード− π -p-シメン−[2,2′-ビス(ジフェニルホスフィノ)−5,5′,6,6′,7,7′,8,8′-オクタヒドロ−1,1′-ビナフチル]ヨウ化ルテニウム $[\text{RuI}(\text{p-Cymene})((-)\text{-OCH-BINAP})]\text{I}$ を得た。収率 : 定量的

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) δ ppm :

23.2418(d), 39.7730(d).

元素分析 : ($\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{I}_2\text{P}_2\text{Ru}$ として)

計算値 C: 57.92%, H: 4.86%

実測値 C: 56.66%, H: 4.80%

実施例 6

200 ml の枝付ナスフラスコに、0.985 g (3.38 mmol) のボネットらの方法 [Chem. & Ind., 1516, (1959)] で三塩化ルテニウムと 1,5-シクロオク

実施例 4

100 ml の枝付ナスフラスコに、(+)-OCH-BINAP 0.189 g (0.3 mmol) と、 $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (ストレムケミカルズ社製) 0.15 g (0.6 mmol)、 NaBF_4 0.200 g (1.8 mmol)、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBr}$ 0.013 g (0.06 mmol)、塩化メチレン 30 ml および水 20 ml を入れ、5~10 °C で 1.5 時間反応せしめた。塩化メチレンを分液し、水を用いて各々 20 ml で 3 回洗浄した。塩化メチレン溶液を濃縮乾固して (1,5-シクロオクタジエン)−2,2′-ビス(ジフェニルホスフィノ)−5,5′,6,6′,7,7′,8,8′-オクタヒドロ−1,1′-ビナフチルロジウムテトラフルオロボレート $[\text{Rh}(\text{COD})(+)\text{-OCH-BINAP})]\text{BF}_4$ 0.279 g を得た。

元素分析 : ($\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{BF}_4\text{P}_2\text{Rh}$ として)

計算値 C:67.26%, H:5.64%

実測値 C:67.31%, H:5.58%

実施例 5

300 ml の枝付ナスフラスコに、0.236 g (0.241 mmol) の真島らの方法 [J. Chem. Soc., Chem.

タジエンをエタノール中で反応させることにより合成した $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ と 2.40 g (3.81 mmol) の実施例 1 ④ で得た (−)-OCH-BINAP を入れ、窒素置換の後に、トルエン 100 ml とトリエチルアミン 2 ml (14.35 mmol) を加え、115 °C で 15 時間加熱還流した。30 °C に冷却し、減圧下 (2 mm Hg) でトルエンを留去し、続いて高真空下 (0.1 mm Hg) に 10 時間乾燥して 3.25 g (収率 100%) のテトラクロロジ[2,2′-ビス(ジフェニルホスフィノ)−5,5′,6,6′,7,7′,8,8′-オクタヒドロ−1,1′-ビナフチル]ジルテニウムトリエチルアミン $\text{Ru}_2\text{Cl}_4((-)\text{-OCH-BINAP})_2(\text{NEt}_3)$ を得た。収率 : 定量的

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) δ ppm :

44.78(d), 51.34(d).

元素分析 : ($\text{C}_{94}\text{H}_{92}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{P}_4\text{Ru}_2$ として)

計算値 C:66.16%, H:5.61%

実測値 C:67.03%, H:5.78%

実施例 7

200 ml の枝付ナスフラスコに、1.94 g (1.14

mmol) の実施例 6 で得られた $\text{Ru}_2\text{Cl}_4((-)\text{-OCH-BINAP})_2(\text{NEt}_3)_2$ と 0.984 g (12mmol) の酢酸ナトリウムを入れて、窒素置換を行った後、tert-ブタノール 50 ml を加え、85℃で 10 時間還流した。その後 50℃に冷却し、減圧下 (20mmHg) で tert-ブタノールを留去して暗緑色の固体を得た。得られた固体に 30 ml のエタノールを加え、可溶部を取り出し、再び残渣に 30 ml のエタノールを加えて可溶部を取り出し、溶液を合せて濃縮乾固した。続いてトルエン 8 ml を加え加熱還流した後、可溶部を取り出し、n-ヘキサン 16 ml を加えて、冷蔵庫に一夜放置し析出固体を濾取し、減圧下 (0.1mmHg)、室温で乾燥して 1.48 g の [2,2'-ビス (ジフェニルホスフィノ) -5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビナフチル] ルテニウムジアセテート $\text{Ru}(\text{OAc})_2((-)\text{-OCH-BINAP})$ を得た。収率 76.4 %

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) δ ppm : 64.18

元素分析 : ($\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}$ として)

計算値 C:67.83%, H:5.46%

7.32(q, 4H), 7.40(d, 2H), 7.54(m, 16H).

実施例 9

100 ml の枝付フラスコに、0.2 g (0.4mmol) の真島らの方法 [J. Chem. Soc., Chem. Commun., p1208 (1989)] で合成した $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$ と 0.505 g (0.8mmol) の実施例 1④で得た (-)-OCH-BINAP を入れ、窒素置換の後に、エタノール 90 ml とベンゼン 12 ml を加え、50℃で 45 分間攪拌した。不溶物を濾別した後、濾液を濃縮して 0.62 g のジクロロ- π -ベンゼン [2,2'-ビス (ジフェニルホスフィノ) -5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビナフチル] ルテニウム $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2((-)\text{-OCH-BINAP})]$ Cl_2 を得た。収率 87.9 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ ppm :

0.95~2.60(m, 16H), 5.59(s, 6H), 6.06(d, 1H), 6.89(d, 1H), 7.15~7.43(m, 6H), 7.48(m, 8H), 7.72(d, 1H).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) δ ppm : 28.14(d), 37.19(d).

使用例 1

実測値 C:67.98%, H:5.65%

実施例 8

50 ml の枝付フラスコに、M. Greenらの方法 [J. Chem. Soc., (A) 2334 (1971 年)] に基づいて合成した $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ BF_4 0.64 g (1.36 mmol) を入れ、15 ml のテトラヒドロフランを加えた。続いて、実施例 1④で得た (-)-OCH-BINAP 0.86 g (1.36 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 10 ml を加え、30 分、室温で攪拌した。不溶物を濾別してから濾液を 300 ml のエーテルに加え、室温で 60 時間放置し、析出結晶を濾取、乾燥して 1.3 g の 1,5-シクロオクタジエン [2,2'-ビス (ジフェニルホスフィノ) -5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビナフチル] イリジウムテトラフルオロボレート $[\text{Ir}(\text{COD})(-)\text{-OCH-BINAP}] \text{BF}_4$ を得た。収率 93.9%

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) δ ppm : 14.9 (s)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ ppm :

3.95(m, 2H), 4.26(m, 2H), 6.94(d, 2H).

200 ml のステンレス製オートクレーブに、2-ベンズアミドメチルー3-オキソ酪酸メチル 3.56 g (0.0143mol) を入れ、窒素置換した後、別に用意した実施例 5 で得られた $[\text{Ru}(\text{p-Cymene})(-)\text{-OCH-BINAP}] \text{I}$ 0.01 g (0.00894mmol) のジクロロメタン/メタノール=7/1 混合液 7 ml を加え、水素圧 50 kg/cm²、65℃で 20 時間攪拌した。反応後、反応液を高速液体クロマトグラフィーで分析した結果、転化率 80%、ジアステレオ選択性 91.6%、不斉収率 99% ee で 2-ベンズアミドメチルー3-ヒドロキシ酪酸メチル 2.79 g (収率 78%) が生成した。

使用例 2

200 ml のステンレス製オートクレーブに、ゲラニオール 16.1 g (0.104mmol)、実施例 7 で得られた $\text{Ru}(\text{OAc})_2((-)\text{-OCH-BINAP})$ 17.7 mg (0.0208 mmol) 及びメタノール 18 ml を加え、水素圧 100 kg/cm²、25℃で 5 時間攪拌した。反応終了後、溶媒を留去し、減圧蒸留 (クライゼン蒸留器) により 15.89 g のシトロネロールを得

た。収率98%。また、シトロネロールの光学純度は98.3%eeであった。

$[\alpha]_D^{25}$ 5.11° (C=20.0, CHCl₃)

使用例3

100mlのステンレス製オートクレーブに、実施例8で得られた[Ir(COD)((-)-OCH-BINAP)]BF₄ 206mg(0.2mmol)を入れ、窒素置換した後、テトラヒドロフラン/メタノール=5/1混合液2ml及び3-オキソテトラヒドロチオフェン2.07g(20.3mmol)を加え、水素圧50kg/cm²、30℃で45時間攪拌した。反応終了後、メタノールを留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル=8/1)で未反応物と水素化物を分離し、0.56gの3-ヒドロキシテトラヒドロチオフェンを得た。

$[\alpha]_D^{25}$ -8.95° (C=2.0, CHCl₃)

文献値は $[\alpha]_D^{25}$ -14.6° (C=2, CHCl₃)

従って本品の光学純度は62.1%eeである。

[発明の効果]

本発明の OCH-BINAPは、不斉合成用触媒の配位子として優れたものであり、これとロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム等の遷移金属との錯体は、不斉水素化、不斉異性化、不斉シリル化等、種々の不斉合成用触媒として優れた触媒活性を有し、これを用いれば光学純度の高い光学活性体を製造することができる。

以上

出願人 高砂香料工業株式会社

代理人 弁理士 有賀三幸

弁理士 高野登志雄

弁理士 中嶋俊夫



第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁵

C 07 F 9/50
9/53
15/00

識別記号

庁内整理番号

A
B
E

7731-4H
7731-4H
7731-4H
7731-4H
7731-4H

// C 07 B 61/00
C 07 F 3/02

300

B

6742-4H

手続補正書(自発)

平成3年10月15日

送

特許庁長官 深 沢 亘 殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第263440号

2. 発明の名称

2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビナフチル及びこれを配位子とする遷移金属錯体

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

名称 高砂香料工業株式会社

4. 代理人

住所 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番6号(〒103)

共同ビル 電話(3669)0904(代)

氏名(6870) 弁理士 有賀三幸

住所 同上

氏名(7756) 弁理士 高野登志雄

住所 同上

氏名(9673) 弁理士 中嶋俊夫

5. 補正命令の日付

自 発 (3.10.16) 方式 ()

「 $Ru_2Cl_2(OcH-BINAP)(NBt_3)_2$ 」とあるを「 $Ru_2Cl_2(OcH-BINAP)_2(NBt_3)_2$ 」と訂正する。

(4) 同第13頁第11行

「 $Ru_2Cl_2(BINAP)(NBt_3)_2$ 」とあるを「 $Ru_2Cl_2(BINAP)_2(NBt_3)_2$ 」と訂正する。

(5) 同第15頁第7行および第20頁第8行

「キラルセルOG」とあるを

「CHIRALCEL OG」と訂正する。

(6) 同第15頁下から第3行

「鶴日立製作所製」とあるを

「鶴ナカライテスク製」と訂正する。

(7) 同第18頁第11行

「ジフェニルホスホルル」とあるを

「ジフェニルホスフィニル」と訂正する。

(8) 同第25頁下から第2行

「ボネット」とあるを

「ベネット」と訂正する。

(9) 同第29頁第10～13行

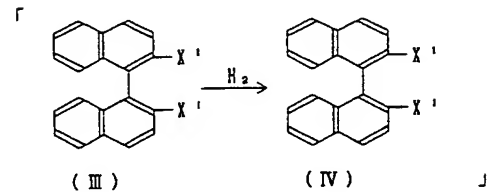
「ジクロロ- π -ベンゼン-〔2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-5,5',6,6',7,7',8,8'-オ

6. 補正の対象

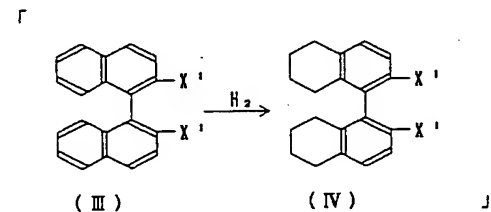
明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 明細中、第7頁最終行



とあるを



と訂正する。

(2) 同第9頁第5行

「ホスホルル」とあるを

「ホスフィニル」と訂正する。

(3) 同第11頁第6行

クタヒドロ-1,1'-ビナフチル]ルテニウム」とあるを

「クロロ- π -ベンゼン-〔2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビナフチル]ルテニウムクロライド」と訂正する。